

W 2080-02

**MICROPOROUS POLYOLEFIN FILM AND ITS PRODUCTION**

**Patent number:** JP6240036  
**Publication date:** 1994-08-30  
**Inventor:** TAKITA KOTARO; KONO KOICHI; TAKASHIMA TATSUYA  
**Applicant:** TONEN CORP  
**Classification:**  
- international: C08J9/00; C08J9/00; (IPC1-7): C08J9/00; C08L23/02  
- european:  
**Application number:** JP19910047278 19910130  
**Priority number(s):** JP19910047278 19910130

Report a data error here

**Abstract of JP6240036**

**PURPOSE:** To obtain a microporous film having suitable pore sizes and a sharp pore size distribution by extruding and cooling a specific polyolefin soln. to give a gel-like compsn. and stretching, drying, and again stretching the compsn. **CONSTITUTION:** A soln. is obtd. by dissolving, in 50-90wt.% solvent, 10-50wt.% poly olefin which contains at least 1wt.% component with a mol.wt. of  $7 \times 10^5$  or higher and has a ratio of wt. average mol.wt. to number average mol.wt. of 10-300. The soln. is heated to 140-250 deg.C, extruded through a die, and cooled to give a gel-like compsn. The compsn. is stretched 2-10 times at least monoaxially at a temp. between the crystal dispersion temp. and the temp. 10 deg.C higher than the m.p. of the polyolefin, heated to remove the residual solvent, and stretched again 1.1-5 times at least monoaxially at a temp. at least 10 deg.C lower than the m.p., giving a microporous polyolefin film having a void content of 35-95%, a mean size of interconnecting pore of 0.05-0.2  $\mu\text{m}$ , a breaking strength of 0.2kg/15mm-width or higher, and a pore size distribution (a ratio of max. pore size to mean interconnecting pore size) of 1.5 or lower.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2657430号

(45) 発行日 平成9年(1997)9月24日

(24) 登録日 平成9年(1997)6月6日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00 // C 0 8 L 23:02	C E S		C 0 8 J 9/00	C E S A

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平3-47278	(73) 特許権者	390022998 東燃株式会社 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 恵比 寿プライムスクエアタワー
(22) 出願日	平成3年(1991)1月30日	(72) 発明者	滝田 耕太郎 埼玉県入間郡大井町西鶴ケ岡1-3-1 東燃株式会社 総合研究所内
(65) 公開番号	特開平6-240036	(72) 発明者	河野 公一 埼玉県入間郡大井町西鶴ケ岡1-3-1 東燃株式会社 総合研究所内
(43) 公開日	平成6年(1994)8月30日	(72) 発明者	高橋 達也 埼玉県入間郡大井町西鶴ケ岡1-3-1 東燃株式会社 総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 久保田 耕平 (外1名)
		審査官	森川 聡

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

1

(47) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量  $7 \times 10^5$  以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィンからなり、空孔率が35~95%で、平均貫通孔径が0.05~0.2  $\mu\text{m}$ で、15mm幅の破断強度が0.2kg以上であり、かつ孔径分布(最大孔径/平均貫通孔径)の値が1.5以下であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】 分子量  $7 \times 10^5$  以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィン10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却することにより未延伸のゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度~融点+10℃の温度で、少なくとも1軸方向に延伸し、次

2

いで残存溶媒の除去を行い、その後得られた延伸物を前記ポリオレフィンの融点-10℃以下の温度で少なくとも1軸方向に再び延伸することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項3】 分子量  $7 \times 10^5$  以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィン10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却することにより未延伸のゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度以下の温度で少なくとも1軸方向に1.2~10倍に延伸し、続いて結晶分散温度~融点+10℃の温度で、少なくとも1軸方向に1.2~10倍に延伸し、しかる後残存溶媒の除去を行うことを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、超高分子量成分を含有するポリオレフィンからなる微多孔膜及びその製造方法に関し、特に適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープなポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種用途に用いられている。

【0003】従来、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、例えば異種ポリマー等の微粉体からなる孔形成剤をポリオレフィンに混合してマイクロ分散させた後、孔形成剤を抽出する混合抽出法、ポリオレフィン相を溶媒でマイクロ相分離することにより多孔構造とする相分離法、異種固体がマイクロ分散しているポリオレフィン成形体に延伸などの歪を与えることにより、異種固体間を界面破壊して空孔を生じさせて多孔化する延伸法などが用いられている。しかし、これらの方法では通常分子量が50万未満程度のポリオレフィンが用いられるため、延伸による薄膜化及び高強度化には限界があった。

【0004】最近、高強度及び高弾性のフィルムに成形し得る超高分子量ポリオレフィンが開発され、これによる高強度の微多孔膜の製造が種々提案された。例えば特開昭58-5228号は、超高分子量ポリオレフィンを不揮発性溶媒に溶解し、この溶液から繊維またはフィルムなどのゲルを成形し、この溶媒を含むゲルを揮発性溶剤で抽出処理した後、加熱延伸する方法を開示している。しかしながら、不揮発性溶媒で高度に膨潤した多孔性組織を有するゲルは、2方向に延伸しようとしても、高配向の延伸ができず、網状組織の拡大により破断し易く、得られるフィルムは強度が小さく、また形成される孔径分布が大きくなるという欠点があった。一方不揮発性溶媒を揮発性溶剤で抽出した後乾燥したゲルは、網状組織が収縮緻密化するが、揮発性溶剤の不均一な蒸発によりフィルム原反にそりが発生し易く、また収縮緻密化により、高倍率の延伸ができないという欠点があった。

【0005】これに対し、重量平均分子量が、 $5 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調整し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することにより、超高分子量ポリオレフィン（ポリエチレン）の微多孔膜を製造する方法が種々提案されている（特開昭60-242035号、特開昭61-495132号、特開昭61-195133号、特開昭63-39602号、特開昭63-273651号）。しかしながら、上記超高分子量ポリオレフィン（ポリエチレン）微多孔膜の製造方法は、いずれも超高分子量ポリオレフィンを2軸延伸する

ために、ポリオレフィンの希薄溶液を調製する必要があり、このため得られた溶液は、シート成形するダイス出口でスウェルやネックインが大きく、シート成形が困難であり、さらにシート中には、溶媒が過剰に含まれているため、そのまま延伸しても目的の微多孔膜は得られないので脱溶媒処理してシート中の溶媒量を調整する必要がある等、生産性において問題があった。

【0006】このような問題を解決することを目的として本発明者らは、超高分子量ポリオレフィンを含有し、（重量平均分子量/数平均分子量）の値が特定の範囲内にある組成物を用いたポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提案した（特願平1-201785号）。この方法により、延伸性が良好で、高濃度溶液とすることが可能なポリオレフィン組成物からポリオレフィン微多孔膜を製造することが可能となる。

【0007】しかしながら、ポリオレフィン微多孔膜の孔径を調べたところ、上記いずれの方法によるポリオレフィン微多孔膜も0.001～0.2  $\mu\text{m}$ の範囲の平均貫通孔径とすることが可能であるが、特に外径0.1～0.5  $\mu\text{m}$ 程度の大きさの成分を分離する場合に必ずしも十分な濾過効率を発揮することができない。そこで、外径0.1～0.5  $\mu\text{m}$ 程度の大きさの成分を効率よく、しかも速やかに分離するために、孔径が0.05～0.2  $\mu\text{m}$ の範囲内にあり、その孔径分布がある程度シャープである微多孔膜が望まれるようになった。

【0008】したがって本発明の目的は、適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープなポリオレフィン微多孔膜を提供することである。

【0009】また本発明のもう一つの目的は、適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープなポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提供することである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い（重量平均分子量/数平均分子量が大きい）ポリオレフィンの溶液をシート状に成形し、急冷して得られるゲル状シートに特定の温度で少なくとも1軸方向に一次及び二次延伸を施すことにより得られる微多孔膜は、適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープであることを見出し、本発明に想到した。

【0011】すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、（重量平均分子量/数平均分子量）が10～300のポリオレフィンからなり、空孔率が35～95%で、平均貫通孔径が0.05～0.2  $\mu\text{m}$ で、15mm幅の破断強度が0.2 kg以上であり、かつ孔径分布（最大孔径/平均貫通孔径）の値が1.5以下であることを特徴とする。

【0012】また、本発明のポリオレフィン微多孔膜を製造する第一の方法は、分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、（重量平均分子量/数平均分子量）

5

が10~300 のポリオレフィン10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却することにより未延伸のゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度~融点+10℃の温度で、少なくとも1軸方向に延伸し、次いで残存溶媒の除去を行い、その後得られた延伸物を前記ポリオレフィンの融点-10℃以下の温度で少なくとも1軸方向に再び延伸することを特徴とする。

【0013】さらに本発明のポリオレフィン微多孔膜を製造する第二の方法は、分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300 のポリオレフィン10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却することにより未延伸のゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度以下の温度で少なくとも1軸方向に1.2~10倍に延伸し、続いて結晶分散温度~融点+10℃の温度で、少なくとも1軸方向に1.2~10倍に延伸し、しかる後残存溶媒の除去を行うことを特徴とする。

【0014】本発明を以下詳細に説明する。本発明のポリオレフィン微多孔膜は、分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300 のポリオレフィンからなる。

【0015】上記ポリオレフィンの重量平均分子量/数平均分子量は、10~300、好ましくは12~250である。重量平均分子量/数平均分子量が10未満では、平均分子鎖長が大きく、溶解時の分子鎖同志の絡み合い密度が高くなるため、高濃度溶液の調製が困難である。また300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起り膜全体の強度が低下する。

【0016】なお、重量平均分子量/数平均分子量は、分子量分布の尺度として用いられるものであり、この分子量の比が大きくなるほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち重量平均分子量の異なるポリオレフィンからなる組成物の場合、組成物の分子量の比が大きいほど、配合するポリオレフィンの重量平均分子量の差が大きく、また小さいほど重量平均分子量の差が小さいことを示している。また単独のポリオレフィンの場合、分子量の比はその分布の広がりを示し、その値が大きいほど分布が広がっていることを示している。

【0017】本発明においては、ポリオレフィンの重量平均分子量/数平均分子量を10~300と、通常の超高分子量ポリオレフィン自身の重量平均分子量/数平均分子量(通常6程度)よりも大きく設定している。この結果、分子量分布は低分子量側へと広がりをみせるため、高濃度のポリオレフィン溶液の調製が可能となる。

【0018】また上記ポリオレフィン中に分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができ

6

ない。一方、超高分子量成分の含有率の上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化の達成が困難となるため好ましくない。

【0019】このポリオレフィンは、上記分子量及び分子量分布を有していれば、単独のポリオレフィン(混合物でないもの)か、2種以上のポリオレフィンからなる組成物のどちらでもよい。

【0020】単独のポリオレフィンの場合、例えば分子量 $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量成分を1重量%以上含有し、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300となるように多段重合することにより製造することができる。多段重合としては、二段重合により高分子量部分と低分子量部分を製造するのが好ましい。

【0021】またポリオレフィン組成物(混合物)の場合、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンとを重量平均分子量/数平均分子量が上記範囲となるように適量混合することによって得ることができる。

【0022】組成物の場合、超高分子量ポリオレフィンは、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ のものである。重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 未満では、最大延伸倍率が低く、目的の微多孔膜が得られない。一方、上限は特に限定的ではないが $15 \times 10^6$ を超えるものは、ゲル状成形物の形成において、成形性に劣る。

【0023】このような超高分子量ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうち超高分子量ポリエチレン、特に高密度の超高分子量ポリエチレンが好ましい。

【0024】また上記超高分子量ポリオレフィンのポリオレフィン組成物中の含有量は、ポリオレフィン組成物全体を100重量%として、1重量%以上である。超高分子量ポリオレフィンの含有量が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化の達成が困難となるため好ましくない。

【0025】またポリオレフィン組成物中の超高分子量ポリオレフィン以外のポリオレフィンは、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 未満のものであるが、分子量の下限としては $1 \times 10^4$ 以上のものが好ましい。重量平均分子量が $1 \times 10^4$ 未満のポリオレフィンをを用いると、延伸時に破断が起りやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。特に重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上 $7 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンを超高分子量ポリオレフィンに

配合するのが好ましい。

【0026】このようなポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。特にエチレンを主体とする重合体である高密度ポリエチレンが好ましい。

【0027】なお、上述したようなポリオレフィンには、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填剤などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0028】次に、上述したようなポリオレフィンを用いた本発明のポリオレフィン微多孔膜の第一の製造方法について説明する。

【0029】本発明において、原料となるポリオレフィンの高濃度溶液は、上述のポリオレフィンを溶媒に加熱溶解することにより調製する。

【0030】この溶媒としては、ポリオレフィンを十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、パラフィン油などの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などが挙げられるが、溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためにはパラフィン油のような不揮発性の溶媒が好ましい。

【0031】加熱溶解は、ポリオレフィンが溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えばポリエチレンの場合には140～250℃の範囲である。また、ポリオレフィン溶液の濃度は、10～50重量%、好ましくは10～40重量%である。濃度が10重量%未満では、使用する溶媒量が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウェルやネックインが大きくなりシートの成形が困難となる。一方、濃度が50重量%を超えると、均一な溶液の調製が困難となる。なお、加熱溶解にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0032】次にこのポリオレフィンの加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状のインフレーションダイス等も用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1～5mmであり、押し出し成形時には140～250℃に加熱される。この際押し出し速度は、通常20～30cm/分乃至2～3m/分である。

【0033】このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましい。冷却速度が遅いと結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状物となりにくい。冷却方法とし

ては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接させる方法、冷媒で冷却したロールに接させる方法等を用いることができる。なおダイスから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に、1～10好ましくは1～5の引取比で引き取っても良い。引取比が10以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【0034】次にこのゲル状物に対して延伸を行う（以下、一次延伸という）。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。延伸は1軸延伸でも2軸延伸でもよいが、2軸延伸が好ましい。また2軸延伸の場合、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

【0035】延伸温度は、ポリオレフィンの結晶分散温度から結晶融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満である。例えば、ポリエチレン組成物の場合は90～140℃で、より好ましくは、100～130℃の範囲である。延伸温度が融点+10℃を超える場合は、樹脂の熔融により延伸による分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜し易く、高倍率の延伸ができない。

【0036】また、延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、1軸方向で少なくとも2倍以上、好ましくは3～30倍、面倍率で10倍以上、好ましくは15～400倍である。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じる。

【0037】このようにして延伸した成形物を、続いて溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィンの溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

【0038】上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は、加熱乾燥、風燥などの方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。

【0039】本発明の第一の方法においては、この得られた延伸成形物を融点-10℃以下に加熱して再び延伸を行う（以下、第二次延伸という）。延伸は、上述した一

次延伸と同様の方法により行うことができる。また延伸方法は1軸延伸でも2軸延伸でもよい。また2軸延伸の場合、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよい。

【0040】延伸温度は、ポリオレフィンの融点-10℃以下、好ましくは結晶分散温度以下である。下限については室温以上であるのが好ましい。例えば、ポリエチレン組成物の場合115℃以下が好ましい。延伸温度が115℃を超えると、局部延伸が生じ、膜厚が不均一となる。

【0041】また、延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、1軸方向に1.1～5倍、好ましくは1.2～2.5倍、面倍率が1.2～5倍、好ましくは1.5～3倍である。面倍率が5倍を超えると、延伸後の膜の厚みが不均一になってしまうので好ましくない。

【0042】得られたポリオレフィン微多孔膜は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。さらに必要に応じて、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等で親水化処理することができる。

【0043】以上のようにして製造したポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が35～95%で、平均貫通孔径が0.05～0.2μmで、かつ15mm幅の破断強度が0.2kg以上好ましくは0.5kg以上である。さらに孔径分布（最大孔径／平均貫通孔径）の値が1.5以下とシャープであり、精密な濾過を効率よく行うことができる。なお、孔径分布において最大孔径とは、プルラン溶液の阻止率が90%の時の値をもとにしてフローリの理論を利用して、算出した値である。また本発明のポリオレフィン微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうるが、一般に0.1～50μmであり、好ましくは2～40μmである。

【0044】次に本発明のポリオレフィン微多孔膜の第二の製造方法について説明する。本発明の第二の方法により製造するポリオレフィン微多孔膜も上述した第一の方法本発明と同様のポリオレフィンからなる。

【0045】また、原料となるポリオレフィンの高濃度溶液の調製乃至ゲル状成形物の製造工程までは上述した第一の製造方法と同様である。

【0046】次いで得られたゲル状成形物の延伸を行う（以下、一次延伸という）。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。延伸は1軸延伸でも2軸延伸でもよい。また2軸延伸の場合、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよい。

【0047】上記一次延伸の温度は、ポリオレフィンの結晶分散温度以下、室温以上である。例えば、ポリエチレンの場合は90℃以下である。一次延伸温度が90℃を超えると、組成物に微細なクラックを生じるような変化が起こらず、後述する二次延伸により、多孔膜の孔径を大きくすることができない。

【0048】また、一次延伸の際の延伸倍率は原反の厚

さによって異なるが、1軸方向で少なくとも1.2～10倍、好ましくは1.5～5倍である。延伸倍率が1.2倍未満では延伸が不十分なため、微細なクラックを生じるような変化が起こらず、後述する二次延伸により、多孔膜の孔径を大きくすることができない。また10倍を超えると膜強度が低下する。二軸延伸の場合は、面倍率で1.5～15倍程度、より好ましくは2～12倍である。延伸倍率が面倍率で15倍を超えると孔径分布がシャープでかつ大きな孔径を有する多孔膜が得られない。

【0049】このようにして延伸した成形物を、本発明の第二の方法においては続いて延伸する（以下、二次延伸という）。延伸は、一次延伸と同様の方法により、所定の倍率で行う。延伸は1軸延伸でも2軸延伸でもよいが、2軸延伸が好ましい。また2軸延伸の場合、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

【0050】二次延伸温度は、ポリオレフィンの結晶分散温度～結晶融点+10℃、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の温度である。例えば、ポリエチレンの場合は90～140℃で、より好ましくは、100～130℃の範囲である。延伸温度が融点+10℃を超える場合は、樹脂の熔融により延伸による分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜し易く、高倍率の延伸ができない。

【0051】また、延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、1軸方向で少なくとも1.2～10倍、好ましくは2～5倍である。延伸倍率が10倍を超えると孔径分布がシャープでかつ大きな孔径を有する多孔膜が得られない。また一次延伸と二次延伸のトータル面倍率で10倍以上、好ましくは10～300倍である。トータル面倍率が10倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、トータル面倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じる。

【0052】続いてこのようにして得られた延伸物を、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄は上述した第一の方法と同様の方法により行うことができる。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法についても、上述した第一の方法と同様の方法と同様である。

【0053】このようにして得られたポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等で親水化処理することができる。

【0054】以上のようにして製造したポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が35～95%で、平均貫通孔径が0.05～0.2μmで、かつ15mm幅の破断強度が0.2kg以上好ましくは0.5kg以上である。さらに孔径分布（最大孔径／平均貫通孔径）の値が従来法によるポリオレフィン微多孔膜の孔径分布と比較して比較的シャープである。なお、孔径分布において最大孔径とは、プルラン溶液の阻

10

20

30

40

50

止率90%の場合の値をもとにしてフローリーの理論を利用して、算出した値である。また本発明のポリオレフィン微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうるが、一般に0.1～50μm程度であり、好ましくは2～40μmである。

#### 【0055】

【作用】本発明のポリオレフィン微多孔膜の第一の製造方法においては、超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い（重量平均分子量/数平均分子量が大きい）ポリオレフィンの溶液をシート状に成形し、急冷して得られるゲル状シートを結晶分散温度～融点+10℃の温度で、少なくとも1軸方向に延伸し、残存溶媒の除去・乾燥を行った後、ポリオレフィンの融点-10℃以下の温度で少なくとも1軸方向に再び延伸することにより微多孔膜を製造しているの、得られる微多孔膜は、適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープである。

【0056】このような効果が得られる理由については必ずしも明らかではないが、通常孔径を大きくするために、延伸温度を上昇させると、膜強度が低下して実用的でなくなり、逆に温度を結晶分散温度付近まで温度を低下させると空孔率が低下する。一方延伸倍率を上げることが考えられるが、延伸による変形が膜の厚さ方向に対しても生じたり、フィブリル化がさらに進行してしまうなど問題を生じてしまう。そこで本発明においては、延伸をまず結晶分散温度～融点+10℃の温度で行い、微多孔を形成し、溶媒を除去した後、融点-10℃以下の温度でさらに延伸することにより孔径を拡大させるとともに均一化を図っているためであると考えられる。

【0057】また本発明のポリオレフィン微多孔膜の第二の製造方法においては、超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い（重量平均分子量/数平均分子量が大きい）ポリオレフィンの溶液をシート状に成形し、急冷して得られるゲル状シートを結晶分散温度以下の温度で少なくとも1軸方向に1.2～10倍に延伸し、続いて結晶分散温度～融点+10℃の温度で、少なくとも1軸方向に1.2～10倍に延伸し、しかる後残存溶媒の除去・乾燥を行うことにより微多孔膜を製造しているの、得られる微多孔膜は、適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープである。

【0058】このような効果が得られる理由については必ずしも明らかではないが、通常微多孔は、ポリオレフィンから生じるフィブリル間に形成されるが、本発明においては、まずフィブリルの生じにくい結晶分散温度以下の温度で特定の倍率で延伸を行うことにより、フィブリル化を抑制しつつ、微細なミクロクラックを生じさせ、続いて結晶分散温度～融点+10℃以下の温度で延伸を行うことにより、このミクロクラックを拡大化させることにより孔径を拡大させるとともにその均一化を図っているためであると考えられる。

#### 【0059】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

(1) 分子量及び分子量分布：ウォーターズ（株）製のGPC装置を用い、カラムに東ソー（株）製GMH-6、溶媒に0-ジクロロベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0 ml/分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定。

(2) フィルムの厚さ：断面を走査型電子顕微鏡により測定。

(3) 透気度：JIS P8117 に準拠。

(4) 透水性：微多孔膜を平膜モジュールに組み込み、蒸留水/エタノール混合液（容積比 50/50）で通水して親水化処理を行い、蒸留水で十分に洗浄した後、380mmHgの水圧をかけたときの濾液の透過量を測定して求めた。

(5) 平均孔径：上記(4)で記載したモジュールを用いて、380 mmHgの差圧下で0.05重量%のプルラン（昭和電工（株）製）の水溶液を循環させたときに、濾液中に含まれるプルランの濃度を示差屈折率測定から求めた。そして、次式により計算した阻止率が50%になるプルランの分子量の値から、後述するようなFloryの理論を利用して、孔径を換算した。

プルランの阻止率 =  $\{1 - (\text{濾液中のプルラン濃度} / \text{原液中のプルラン濃度})\} \times 100$

溶液状態にある鎖状高分子は球状の糸まり状で、その直径dは、分子鎖の両末端の2乗平均距離 $\langle r^2 \rangle$ に対して、近似的に

$$[d/2]^2 = \langle r^2 \rangle \dots (1)$$

の関係にあると考えて良い。高分子溶液における粘性と分子鎖の広がりに関するFloryの理論によると、高分子の種類に無関係に

$$[\eta] M = 2.1 \times 10^{21} \langle r^2 \rangle^{1/2} \dots (2)$$

が成立するので、式(1)及び(2)により、固有粘度

$[\eta]$ の測定値と、阻止率が50%になる分子量Mとから鎖状高分子の直径dを算出することができる。このdをポリエチレン微多孔膜の平均孔径とした。

(6) 孔径分布：上記(5)による測定において、阻止率が90%となるプルランの分子量の値から同様に孔径を換算し、最大孔径とし、この最大孔径の値を用いて、最大孔径÷平均孔径の値により算出。

(7) 空孔率：水銀ポロシメータで測定。

(8) 破断強度：幅15mmの短冊状試験片に対して、ASTM D 882 に準拠して測定。

#### 【0060】実施例1

重量平均分子量(Mw)が $2.5 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン2重量部と、重量平均分子量(Mw)3.7×10<sup>5</sup>のポリエチレン13重量部とを混合したMw/Mn=11の原料樹脂であるポリエチレン組成物（結晶分散温度90℃、融点134.0℃）と、流動パラフィン（64 c s t / 40℃）85重量部とを混合し、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチ

レン組成物の溶液100重量部に、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(「BHT」、住友化学工業(株)製)0.125重量部とテトラキス(メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート)メタン(「イルガノックス1010」、チバガイギー製)0.25重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレープに充填して200℃で90分間攪拌して均一な溶液を得た。

【0061】この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイから押出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、温度115℃、延伸速度0.5 m/分で5×5倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィン抽出除去した後、乾燥してポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜を温度90℃、延伸速度0.5 m/分で横方向に1.5倍に延伸を行い、厚さポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、透水性、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0062】実施例2

実施例1において横方向の延伸を2倍とした以外は同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、透水性、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0063】実施例3

実施例1において、原料樹脂として2段重合のポリエチレン(重量平均分子量 $7.5 \times 10^5$ 、重量平均分子量/数平均分子量=43.0、分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分の割合32重量%、結晶分散温度90℃、融点134.5℃)を用いた以外は同様にして、ポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、透水性、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

【0064】実施例4  
実施例1において、原料樹脂として2段重合のポリエチレン(重量平均分子量 $8.2 \times 10^5$ 、重量平均分子量/数平均分子量=28.8、分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分の割合40重量%、結晶分散温度90℃、融点134.7℃)を用いた以外は同様にして、ポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、透水性、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0065】比較例1

実施例1において横方向の延伸を温度125℃(ポリエチレン組成物の融点-10℃を超える温度)で1.5倍に延伸した以外は同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、透水性、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0066】比較例2

実施例1において一次延伸温度を125℃、延伸倍率10倍×10倍とし、二次延伸を行わない以外は同様にしてポリオレフィン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、透水性、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0067】比較例3

実施例1において一次延伸温度を125℃、延伸倍率10倍×10倍とし、二次延伸を行わない以外は同様にしてポリオレフィン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、透水性、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0068】比較例4

実施例1において一次延伸温度を125℃、延伸倍率10倍×10倍とし、二次延伸を行わない以外は同様にしてポリオレフィン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、透水性、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

第 1 表

例 No.	一次延伸条件		二次延伸条件	
	延伸温度	延伸倍率	延伸温度	延伸倍率(横方向)
実施例 1	115℃	5倍×5倍	90℃	1.5倍
実施例 2	115℃	5倍×5倍	90℃	2.0倍
実施例 3	115℃	5倍×5倍	90℃	1.5倍
実施例 4	115℃	5倍×5倍	90℃	1.5倍
比較例 1	115℃	5倍×5倍	125℃	1.5倍
比較例 2	125℃	10倍×10倍	—	—

【0068】

第 2 表



15		16			
例 No.	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	透気度 (秒/100cc)	透水性 (*)	平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )	孔径分布
実施例 1	15	180	650	0.08	1.2
実施例 2	15	120	750	0.10	1.2
実施例 3	15	180	650	0.08	1.2
実施例 4	15	150	700	0.07	1.2
比較例 1	13~19	270 以下	350 以下	0.05	2.3
比較例 2	15	300	500	0.06	2.8

注) \*: 単位はリットル/ $\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$

【0069】

第 2 表 (続 き)		
例 No.	空孔率 (%)	破断荷重 (kg/150mm幅)
実施例 1	55	1.5
実施例 2	50	1.8
実施例 3	55	1.5
実施例 4	55	1.6
比較例 1	45	0.7
比較例 2	60	0.4

【0070】第2表から明らかなように本発明の第一の方法による実施例1乃至4のポリエチレン微多孔膜は、比較例1のポリエチレン微多孔膜と比較して膜厚が安定しており、濾過効率が良好で、孔径分布がシャープであった。また従来法による比較例2と比べて、孔径分布が著しくシャープである。

#### 【0071】実施例5

重量平均分子量 (Mw) が  $2.5 \times 10^6$  の超高分子量ポリエチレン2重量部と、重量平均分子量 (Mw)  $3.7 \times 10^5$  のポリエチレン13重量部とを混合した Mw/Mn=1.1 の原料樹脂である ポリエチレン組成物 (結晶分散温度  $90^\circ\text{C}$ 、融点  $134.0^\circ\text{C}$ ) と、流動パラフィン ( $64\text{cst}/40^\circ\text{C}$ ) 85重量部とを混合し、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100重量部に、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (「BHT」、住友化学工業 (株) 製) 0.125重量部とテトラキス [メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル) -プロピオネート] メタン (「イルガノックス1010」、チバガイギー製) 0.25重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレープに充填して  $200^\circ\text{C}$  で9.0分間攪拌して均一な溶液を得た。

【0072】この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイから押出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。得られたシートを  $9\text{cm} \times 9\text{cm}$  の小片に切り、2軸延伸機にセットし、一次延伸温度  $80^\circ\text{C}$ 、一次延伸速度  $0.3\text{ m/分}$  で  $3 \times 3$  倍に同時二軸延伸を行った。続いて得られたフィルムを二次延伸温度  $118^\circ\text{C}$ 、一次延伸速度  $0.3\text{ m/分}$  で  $2 \times 2$  倍に同時二軸延伸を行った。

10 得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥してポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第3表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第4表に示す。

#### 【0073】実施例6

実施例5において二次延伸倍率を  $2.5 \times 2.5$  倍とした以外は実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第3表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第4表に示す。

#### 【0074】実施例7

実施例5において二次延伸倍率を  $4 \times 4$  倍とした以外は実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第3表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第4表に示す。

#### 【0075】実施例8

実施例5において、原料樹脂として2段重合のポリエチレン (重量平均分子量  $7.5 \times 10^5$ 、重量平均分子量/数平均分子量 = 43.0、分子量  $7 \times 10^5$  以上の成分の割合  $32\text{重量}\%$ 、結晶分散温度  $90^\circ\text{C}$ 、融点  $134.5^\circ\text{C}$ ) を用いた以外は同様にして、ポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第3表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第4表に示す。

#### 【0076】実施例9

実施例5において、原料樹脂として2段重合のポリエチレン (重量平均分子量  $8.2 \times 10^5$ 、重量平均分子量/数平均分子量 = 28.8、分子量  $7 \times 10^5$  以上の成分の割合  $40\text{重量}\%$ 、結晶分散温度  $90^\circ\text{C}$ 、融点  $134.7^\circ\text{C}$ ) を用いた以外は同様にして、ポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第3表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第4表に示す。

#### 【0077】比較例3

実施例 5 において一次延伸倍率を 4×4 倍とした以外は同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第 3 表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第 4 表に示す。

#### 【0078】比較例 4

実施例 5 において一次延伸温度を 118℃ (ポリエチレンの結晶分散温度を超える温度) とした以外は同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第 3 表に示す。またポリエチレン微

第 3 表

例 No.	一次延伸条件		二次延伸条件	
	延伸温度	延伸倍率	延伸温度	延伸倍率
実施例 5	80℃	3 倍×3 倍	118℃	2 倍×2 倍
実施例 6	80℃	3 倍×3 倍	118℃	2.5 倍×2.5 倍
実施例 7	80℃	3 倍×3 倍	118℃	4 倍×4 倍
実施例 8	80℃	3 倍×3 倍	118℃	2 倍×2 倍
実施例 9	80℃	3 倍×3 倍	118℃	2 倍×2 倍
比較例 3	80℃	4 倍×4 倍	118℃	2 倍×2 倍
比較例 4	118℃	3 倍×3 倍	118℃	2 倍×2 倍
比較例 5	—	—	125℃	10 倍×10 倍

#### 【0081】

第 4 表

例 No.	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	透気度 (秒/100cc)	平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )	孔径分布	空孔率 (%)	破断荷重 (kg/150mm幅)
実施例 5	10	120	0.09	1.3	50	0.8
実施例 6	10	180	0.08	1.4	47	1.0
実施例 7	10	200	0.07	1.4	45	1.1
実施例 8	10	120	0.09	1.4	50	0.8
実施例 9	10	150	0.08	1.4	50	0.8
比較例 3	10	150	0.07	2.5	57	1.0
比較例 4	10	120	0.08	2.8	55	1.0
比較例 5	10	200	0.06	2.9	60	0.2

【0082】第 4 表から明らかなように、本発明の方法による実施例 5 乃至 9 のポリエチレン微多孔膜は、比較例 3 乃至 5 のポリエチレン微多孔膜と比べて孔径の分布がシャープである。

#### 【0083】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の第一の方法によれば、超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い (重量平均分子量/数平均分子量が大きい) ポリオレフィンの溶液をシート状に成形し、急冷して得られるゲル状シートを結晶分散温度～融点+10℃の温度で、少なくとも 1 軸方向に延伸し、残存溶媒の除去・乾燥を行った後、ポリオレフィンの融点-10℃以下の温度で少なくとも 1 軸方向に再び延伸することにより微多孔膜を製造している。

\* 多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第 4 表に示す。

#### 【0079】比較例 5

実施例 5 において、一次延伸を行うことなく延伸条件を延伸温度 125℃、延伸倍率を 10 倍×10 倍とした以外は同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第 3 表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第 4 表に示す。

#### 【0080】

第 3 表

例 No.	一次延伸条件		二次延伸条件	
	延伸温度	延伸倍率	延伸温度	延伸倍率
実施例 5	80℃	3 倍×3 倍	118℃	2 倍×2 倍
実施例 6	80℃	3 倍×3 倍	118℃	2.5 倍×2.5 倍
実施例 7	80℃	3 倍×3 倍	118℃	4 倍×4 倍
実施例 8	80℃	3 倍×3 倍	118℃	2 倍×2 倍
実施例 9	80℃	3 倍×3 倍	118℃	2 倍×2 倍
比較例 3	80℃	4 倍×4 倍	118℃	2 倍×2 倍
比較例 4	118℃	3 倍×3 倍	118℃	2 倍×2 倍
比較例 5	—	—	125℃	10 倍×10 倍

【0084】また本発明の第二の方法によれば、ゲル状シートを結晶分散温度以下の温度で少なくとも 1 軸方向に 1.2～10 倍に延伸し、続いて結晶分散温度～融点+10℃の温度で、少なくとも 1 軸方向に 1.2～10 倍に延伸し、しかる後残存溶媒の除去・乾燥を行うことにより微多孔膜を製造している。

【0085】このような方法により得られるポリオレフィン微多孔膜は、適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープである。

【0086】このような本発明の方法によるポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、超精密濾過膜、限外濾過膜、各種フィルタ、透湿防水衣料用多孔質膜等の各種用途に好適である。